

2001 P05341



⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 37 262 A 1**

⑨ Int. Cl. 7:
H 01 L 29/76
H 01 L 51/10
H 01 B 1/12
F: G 06 K 19/067
H 04 B 1/59

⑳ Aktenzeichen: 199 37 262.4
㉑ Anmeldetag: 6. 8. 1999
㉒ Offenlegungstag: 1. 3. 2001

DE 199 37 262 A 1

㉑ Anmelder:
Siemens AG, 80333 München, DE

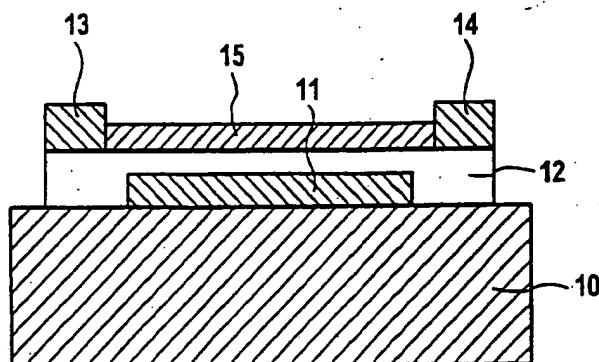
㉒ Erfinder:
Simmerer, Jürgen, Dipl.-Phys. Dr., 91056 Erlangen,
DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Anordnung mit Transistor-Funktion

⑤⑦ Bei einer Anordnung mit Transistor-Funktion, insbesondere einem Bauelement, mit einer Gate-Elektrode, einem Gate-Dielektrikum, einer Source- und einer Drain-Elektrode sowie einer Schicht aus wenigstens einer ladungstransportierenden organischen Substanz ist die ladungstransportierende organische Substanz elektrochemisch wenigstens zweimal anodisch reversibel oxidierbar oder wenigstens zweimal kathodisch reversibel reduzierbar und mindestens in einem Lösemittel löslich und weist ein Molekulargewicht bis zu 2000 g/mol auf.



DE 199 37 262 A 1

Die Erfindung betrifft eine Anordnung, insbesondere ein Bauelement, mit Transistor-Funktion, die eine Gate-Elektrode, ein Gate-Dielektrikum, eine Source- und eine Drain-Elektrode sowie eine Schicht aus wenigstens einer ladungs-transportierenden organischen Substanz aufweist.

Bauelemente mit Transistor-Funktion sind in vielfältigen Ausführungsformen bekannt. Eine dieser Ausführungsformen stellt der Typ des Feld-Effekt-Transistors (FET) dar. In der Technologie der Aktiv-Matrix-Flüssigkristall-Anzeigen ("Active Matrix Liquid Crystal Displays" AM-LCDs) hat dabei eine Ausführungsform erhebliche Bedeutung erlangt, die im allgemeinen als Dünnschichttransistor ("Thin Film Transistor" = TFT) bezeichnet wird.

Als aktives Halbleitermaterial dient bei Dünnschichttransistoren üblicherweise Silizium in einer seiner Erscheinungsformen, beispielsweise amorphes Silizium bei AM-LCDs; es kann beispielsweise aber auch Galliumarsenid verwendet werden. Die Herstellung derartiger Transistoren ist jedoch vergleichsweise aufwendig und teuer. Außerdem schränken bei der Herstellung auftretende hohe Prozeßtemperaturen die möglichen Einsatzbereiche ein. Die Verwendung von flexiblen Foliensubstraten würde zwar prinzipiell die Herstellung flexibler Display-Folien erlauben, geeignete Folien weisen bislang allerdings nicht die erforderliche Temperaturstabilität auf.

Bekannt sind auch Dünnschichttransistoren, bei denen organische Materialien als aktives Halbleitermaterial eingesetzt werden. Diese Transistoren werden üblicherweise als "Organische Transistoren" (OTs) bezeichnet. Da ihre Funktionsweise Analogien zur Funktion von konventionellen Feld-Effekt-Transistoren (FETs) aus Silizium aufweist, findet sich dafür häufig auch der Begriff "Organische Feld-Effekt-Transistoren" (OFETs).

Ferner sind OTs bekannt, bei denen nicht nur der aktive Halbleiter aus einem organischen bzw. polymeren Material besteht, sondern auch die weiteren zur Funktion notwendigen Komponenten, wie Elektroden und Dielektrikum, ganz oder teilweise aus organischen bzw. polymeren Materialien aufgebaut sind. Besteht ein Bauelement mit Transistor-Funktion vollständig aus organischen Materialien, so wird es als "All-Organic Thin Film Transistor" bezeichnet.

Organische Transistoren können auf flexiblen Substraten (Kunststoff-Folien) hergestellt werden. Damit realisierbare flexible elektronische Schaltungen können in vielfältigen Anwendungsformen zum Einsatz gelangen, wie Chipkarten bzw. Smart Cards, Transponder und flexible Displays. Organische Transistoren weisen darüber hinaus weitere Vorteile auf, und zwar in bezug auf die Herstellungskosten: Da ihre Herstellung mit einfachster Prozeßtechnik (Flüssigphasenprozesse, wie Aufschleudern und Drucktechniken) unter Umgehung aufwendiger Vakuum-Depositionsverfahren möglich ist, ist eine deutliche Kostenreduzierung insbesondere bei der Herstellung einfacher und einfachster elektronischer Schaltungen geringer Komplexität erreichbar.

Je nachdem, ob im Halbleiter bevorzugt positive Ladungen ("Löcher") oder negative Ladungen ("Elektronen") transportiert werden, liegen p-Kanal-Transistoren bzw. n-Kanal-Transistoren vor. Beide Ausführungsformen (p-Typ und n-Typ) gibt es sowohl bei konventionellen Feld-Effekt-Transistoren aus Silizium oder Galliumarsenid als auch bei organischen Transistoren.

Es ist bekannt, daß organische Funktionsschichten, insbesondere die organischen Halbleiter, durch unterschiedliche Depositionsverfahren aufgebracht werden können. Für organische bzw. polymere Materialien, die nur über eine sehr geringe oder keine Löslichkeit in einem geeigneten Löse-

mittel verfügen, wird bevorzugt das Verfahren des thermischen Verdampfens im Hochvakuum angewandt. Der Prozeß des thermischen Aufdampfens ist jedoch vergleichsweise aufwendig und kostenintensiv.

Wesentlich einfacher und kostengünstiger ist das Aufbringen durch bekannte Flüssigphasenprozesse, wie Aufschleudern von geeigneten Lösungen oder Drucktechniken. Voraussetzung für Flüssigphasenprozesse ist eine ausreichende Löslichkeit der organischen Halbleitermaterialien in geeigneten Lösemitteln. Die zugrundeliegenden Fertigungsverfahren sind in diesem Fall besonders einfach und damit kostengünstig.

Gegen eine kommerzielle Nutzung von organischen Dünnschichttransistoren spricht bisher die Tatsache, daß die Bauelemente noch nicht über eine für den praktischen Einsatz ausreichende Stabilität verfügen; diese Tatsache ist dem Fachmann bekannt (siehe dazu beispielsweise: "Applied Physics Letters", Vol. 71 (1997), Seiten 3871 bis 3873).

Für organische Transistoren sind folgende Herstellungsverfahren bekannt, die insbesondere das Aufbringen der aktiven organischen bzw. polymeren Halbleiterschicht betreffen:

- Vakuumdeposition

In organischen Transistoren werden häufig organische Halbleitermaterialien in Form funktioneller Moleküle verwendet, die in geeigneten Lösemitteln nicht löslich sind und deshalb nur durch Vakuumdeposition, d. h. Verdampfen im Hochvakuum, beispielsweise durch thermisches Verdampfen oder durch "Pulsed Laser Deposition", aufgebracht werden können (siehe dazu beispielsweise: EP-OS 0 825 657; "IEEE Electron Device Letters", Vol. 18 (1997), Seiten 606 bis 608; "Applied Physics Letters", Vol. 69 (1996), Seiten 3066 bis 3068). Diese Herstellungsverfahren sind aber – aus Gründen der Prozeßsicherheit sowie der Prozeßkontrolle und vorrangig aus Kostengründen – für eine Großserienfertigung wenig geeignet.

- Aufbringen aus flüssiger Phase mit anschließender chemischer Konversion

Organische Substanzen, auch Polymere, können aus flüssiger Phase durch bekannte Verfahren aufgebracht werden (Aufschleudern, Druckverfahren). Hierbei handelt es sich aber um Materialien, die in löslicher Form noch keine geeigneten Halbleitereigenschaften aufweisen. Die entsprechenden Materialien mit den geforderten Halbleitereigenschaften dagegen sind in geeigneten Lösemitteln unlöslich. Diesem Problem wird in der Weise begegnet, daß die löslichen nicht-halbleitenden Substanzen durch einen chemischen Konversionsprozeß in unlösliche Halbleiter übergeführt werden (siehe dazu beispielsweise: "Science", Vol. 270 (1995), Seiten 972 bis 974). Nachteilig ist hier aber, daß entweder aggressive und umweltschädliche Prozeßgase, wie Chlorwasserstoff (HCl), verwendet werden müssen oder daß beim Konversionsprozeß toxische Reaktionsprodukte (Eliminierungsprodukte) gebildet werden.

- Aufbringen aus flüssiger Phase ohne chemische Konversion

Insbesondere halbleitende Polymere können zwar aus Lösungen, d. h. durch Flüssigphasenprozesse, wie Aufschleudern, verarbeitet werden, allerdings sind die erzielbaren Transistoreigenschaften für praktische Anwendungen nicht ausreichend. Der Grund liegt darin, daß mit halbleitenden Kunststoffen bislang keine hohen molekularen Ordnungsgrade erzielt werden können. Hohe molekulare Ordnungsgrade sind aber für die Transistor-Charakteristik besonders vorteilhaft (siehe

dazu beispielsweise: "Journal of Applied Physics", Vol. 75 (1994), Seiten 7954 bis 7957).

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Anordnung (mit Transistor-Funktion) der eingangs genannten Art mit wenigstens einer ladungstransportierenden organischen Substanz, d. h. einem organischen Halbleiter, anzugeben, die kostengünstig hergestellt werden kann und gute Transistoreigenschaften, insbesondere eine hohe Stabilität, besitzt.

Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß die ladungstransportierende organische Substanz elektrochemisch wenigstens zweimal anodisch reversibel oxidierbar oder wenigstens zweimal kathodisch reversibel reduzierbar ist, mindestens in einem Lösemittel löslich ist und ein Molekulargewicht bis zu 2000 g/mol aufweist.

Eine organische Substanz der vorstehend genannten Art, die zum Transport elektrischer Ladungen (Löcher oder Elektronen) fähig ist, d. h. ein organischer Halbleiter, der p-leitend oder n-leitend ist, besitzt ein bestimmtes Eigenschaftsprofil:

- Die Substanz weist eine ausreichende Redoxstabilität auf: Zum Transport positiver Ladungen (Löcher), d. h. im Falle eines p-Kanal-Transistors, muß die Substanz wenigstens zweimal anodisch reversibel oxidierbar sein. Dies bedeutet, daß im Cyclovoltammogramm, aufgenommen bei Raumtemperatur in einem inerten Lösemittel, wenigstens zwei chemisch reversible Oxidationswellen auftreten. Zum Transport negativer Ladungen (Elektronen), d. h. im Falle eines n-Kanal-Transistors, muß die Substanz wenigstens zweimal kathodisch reversibel reduzierbar sein. Dies bedeutet, daß im Cyclovoltammogramm, aufgenommen bei Raumtemperatur in einem inerten Lösemittel, wenigstens zwei chemisch reversible Reduktionswellen auftreten.
- Die Substanz weist mindestens in einem Lösemittel eine ausreichende Löslichkeit auf und eignet sich damit für eine Flüssigphasenprozessierung.
- Die Substanz besitzt ein Molekulargewicht von höchstens 2000 g/mol. Gute Transistoreigenschaften werden dann erreicht, wenn der organische Halbleiter einen hohen molekularen Ordnungsgrad besitzt. Dies ist bei funktionellen Substanzen der Fall, deren Größe bzw. Molekulargewicht den genannten Wert nicht übersteigt.

Es wurde nämlich überraschenderweise gefunden, daß die Redoxstabilität der ladungstransportierenden organischen Substanz ein wesentliches Kriterium für die Stabilität der Anordnung mit Transistor-Funktion darstellt. Dieses Stabilitätskriterium war bislang aber nicht bekannt (vgl. dazu: "Synthetic Metals", Vol. 87 (1997), Seiten 53 bis 59). Vorzugsweise zeigt die ladungstransportierende organische Substanz im Cyclovoltammogramm mindestens während zehn zeitlich aufeinanderfolgender Oxidations- bzw. Reduktionszyklen ein reversibles Verhalten.

Die Anordnung (mit Transistor-Funktion) nach der Erfindung wird auch als organischer Transistor bezeichnet. Darunter wird ein Transistor verstanden, in dem das aktive Halbleitermaterial aus einer organischen Substanz besteht. Die anderen Bestandteile, wie Elektroden und Dielektrikum, können sowohl aus organischen bzw. polymeren Stoffen als auch aus anorganischen Stoffen bestehen. Der organische Transistor nach der Erfindung umfaßt dabei alle Anordnungen in Hybridtechnik mit organisch-anorganischen Kombinationen.

Die Anordnung nach der Erfindung zeichnet sich dadurch aus, daß die Feldeffekt-Beweglichkeit mindestens 1

$10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ beträgt. Diese Anordnung weist eine Schicht aus wenigstens einem organischen Halbleiter auf. Die Dicke dieser Schicht beträgt vorteilhaft zwischen 5 nm und 10 µm, vorzugsweise zwischen 10 und 100 nm.

Der organische Halbleiter ist vorteilhaft ein aromatischer Kohlenwasserstoff, eine heteroaromatische Verbindung oder eine Polyen-Verbindung, wobei diese Substanzen jeweils wenigstens einen löslichkeitsvermittelnden Substituenten aufweisen. Vorzugsweise ist der organische Halbleiter ein Derivat einer der folgenden Verbindungen: Benzol, Naphthalin, Naphthacen, Pentacen, Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, Quinquephenyl, Sexiphenyl, Triphenylen, Chrysen, Pyren, Naphthalocyanin, Porphyrin, Perylen, Phenanthren, Truxen, Fluoren und Thiophen oder eine entsprechende aromatische Verbindung, in welcher ein oder mehrere Ringkohlenstoffatome durch Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel ersetzt sind. Gegebenenfalls können eine oder mehrere Doppelbindungen hydriert sein.

Der löslichkeitsvermittelnde Substituent kann einer der folgenden Reste sein: C_1 - bis C_{18} -Alkyl, C_2 - bis C_{12} -Alkenyl, C_3 - bis C_7 -Cycloalkyl, C_7 - bis C_{15} -Arylalkyl und C_6 - bis C_{10} -Aryl. Diese Reste können zusätzlich eine Alkoxy-, Carbonyl-, Alkoxy-carbonyl-, Cyano-, Halogen- oder Aminogruppe tragen, wobei die Alkoxygruppen 1 bis 18 C-Atome aufweisen können.

Für die Anordnung mit Transistor-Funktion nach der Erfindung bestehen insbesondere folgende Anwendungsmöglichkeiten:

- Elektronische Schaltkreise

Diese Schaltkreise können gegebenenfalls logische Funktionen (logisches UND, logisches ODER usw.) ausführen. Gegebenenfalls können auch weitere elektronische Bauelemente vorhanden sein, beispielsweise Dioden, Transistoren aus Silizium oder Galliumarsenid sowie passive Bauelemente, wie Spulen, Widerstände und Kondensatoren. Hierin enthalten sind auch alle Anordnungen, die Transistoren verschiedener Polarität (n-Typ, p-Typ) enthalten. Gegebenenfalls können die verschiedenen Polaritäten mit unterschiedlichen Transistor-Anordnungen realisiert werden, beispielsweise ein n-Typ auf Siliziumbasis und ein p-Typ entsprechend der Erfindung. Anorganisch-organisch hybride Schaltkreise sind an sich bekannt (siehe dazu beispielsweise: US-PS 5 625 199; "Applied Physics Letters", Vol. 69 (1996), Seiten 4227 bis 4229).

- Chipkarten bzw. Smart Cards

- Transponder bzw. ID Tags, d. h. Vorrichtungen zur elektronischen Identifizierung von Gegenständen oder Lebewesen (Tiere, Pflanzen).

Anhand von Ausführungsbeispielen und einer Figur soll die Erfindung noch näher erläutert werden.

In der Figur ist schematisch im Schnitt eine Ausführungsform der Anordnung nach der Erfindung dargestellt, d. h. ein Dünnschichttransistor. Auf einem Substrat 10 ist eine Gate-Elektrode 11 angeordnet. Als Substrat können sowohl starre Träger, wie Silizium-Wafer, als auch flexible Träger, wie Kunststoff-Folien, eingesetzt werden, außerdem kann das Substrat transparent sein (Glas, durchsichtige Kunststoff-Folie). Die Gate-Elektrode kann beispielsweise aus einem Metall, wie Gold, oder aus einem leitfähigen Kunststoff, wie Polyanilin, bestehen.

Die Gate-Elektrode 11 ist von einem Gate-Dielektrikum 12 umgeben. Als Gate-Dielektrikum können sowohl anorganische als auch organische bzw. polymere Materialien Verwendung finden. So kann beispielsweise ein anorganischer Isolator, wie Siliziumdioxid oder Siliziumnitrid, oder

ein isolierender Kunststoff, wie Poly(4-vinylphenol), eingesetzt werden.

Auf dem Gate-Dielektrikum 12 ist eine Source-Elektrode 13 und eine Drain-Elektrode 14 angeordnet. Für diese Elektroden können – ebenso wie bei der Gate-Elektrode – sowohl anorganische Materialien, beispielsweise Metalle, wie Gold, als auch organische bzw. polymere Materialien, beispielsweise leitfähige Polymere, wie Polyanilin, Verwendung finden. Die Elektroden, einschließlich der Gate-Elektrode, können auch im Mehrschichtverfahren aufgebaut sein und mehrere verschiedene Komponenten umfassen. Es ist auch möglich, für die einzelnen Elektroden unterschiedliche Materialien zu verwenden.

Zwischen der Source-Elektrode 13 und der Drain-Elektrode 14 ist eine Schicht 15 aus einer ladungstransportierenden organischen Substanz, d. h. einem organischen Halbleiter, angeordnet. Diese Schicht kann eine oder mehrere der vorstehend näher beschriebenen Verbindungen aufweisen.

Beispiel 1

Die Oberfläche eines Silizium-Wafers wird thermisch oxidiert, so daß eine Oxidschicht mit einer Dicke von 400 nm entsteht; der Silizium-Wafer fungiert als Gate-Elektrode, und die Oxidschicht ist das Gate-Dielektrikum. Auf den vorgewärmten Wafer wird eine Lösung von 4,4"-Bis(n-octyl)-quinquephenyl aufgebracht (0,5%ige Lösung in heißem Chlorbenzol). Nach dem Abtrocknen des Lösemittels werden durch eine Schattenmaske zueinander parallele Gold-Elektroden aufgedampft (Länge der Gold-Elektroden: 1 mm; Abstand der Gold-Elektroden voneinander: 20 µm; Druck während der Elektrodendeposition: $1 \cdot 10^{-5}$ mbar; Aufdampfrate: 0,5 bis 1 nm/s; Dicke der Gold-elektroden: ca. 200 nm).

Nach dem Aufbringen der Gold-Elektroden wird die Transistor-Anordnung mit einem Spitzen-Meßplatz kontaktiert (Gold-Elektroden als Source- bzw. Drain-Elektroden, Silizium als Gate-Elektrode). Bei Anlegen einer Gate-Spannung von -90 V zeigt das hergestellte Bauelement die Funktion eines Feld-Effekt-Transistors. Die Feldeffekt-Beweglichkeit beträgt etwa $1 \cdot 10^{-4}$ cm²/Vs.

Beispiel 2

Die Oberfläche eines Silizium-Wafers wird thermisch oxidiert, so daß eine Oxidschicht mit einer Dicke von 400 nm entsteht; der Silizium-Wafer fungiert als Gate-Elektrode, und die Oxidschicht ist das Gate-Dielektrikum. Auf die Siliziumdioxid-Schicht werden durch eine Schattenmaske zueinander parallele Gold-Elektroden aufgedampft (Länge der Gold-Elektroden: 1 mm; Abstand der Gold-Elektroden voneinander: 20 µm; Druck während der Elektrodendeposition: $1 \cdot 10^{-5}$ mbar; Aufdampfrate: 0,5 bis 1 nm/s; Dicke der Goldelektroden: ca. 200 nm). Auf den vorgewärmten Wafer wird eine Lösung von 4,4"-Bis(n-octyl)-quinquephenyl aufgebracht (0,25%ige Lösung in heißem Chlorbenzol).

Nach dem Abtrocknen des Lösemittels wird die Transistor-Anordnung mit einem Spitzen-Meßplatz kontaktiert (Gold-Elektroden als Source- bzw. Drain-Elektroden, Silizium als Gate-Elektrode). Bei Anlegen einer Gate-Spannung von -90 V zeigt das hergestellte Bauelement die Funktion eines Feld-Effekt-Transistors. Die Feldeffekt-Beweglichkeit beträgt etwa $1 \cdot 10^{-4}$ cm²/Vs.

Patentansprüche

1. Anordnung mit Transistor-Funktion, insbesondere

Bauelement, mit einer Gate-Elektrode (11), einem Gate-Dielektrikum (12), einer Source- und einer Drain-Elektrode (13, 14) sowie einer Schicht (15) aus wenigstens einer ladungstransportierenden organischen Substanz, dadurch gekennzeichnet, daß die ladungstransportierende organische Substanz elektrochemisch wenigstens zweimal anodisch reversibel oxidierbar oder wenigstens zweimal kathodisch reversibel reduzierbar ist, mindestens in einem Lösemittel löslich ist und ein Molekulargewicht bis zu 2000 g/mol aufweist.

2. Anordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht (15) aus der ladungstransportierenden organischen Substanz eine Dicke zwischen 5 nm und 10 µm aufweist, vorzugsweise zwischen 10 und 100 nm.

3. Anordnung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die ladungstransportierende organische Substanz ein aromatischer Kohlenwasserstoff, eine heteroaromatische Verbindung oder eine Polyen-Verbindung mit wenigstens einem löslichkeitsvermittelnden Substituenten ist.

4. Anordnung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die ladungstransportierende organische Substanz ein Derivat einer der folgenden Verbindungen ist: Benzol, Naphthalin, Naphthacen, Pentacen, Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, Quinquephenyl, Sexiphenyl, Triphenylen, Chrysen, Pyren, Naphthalocyanin, Porphyrin, Perylen, Truxen, Fluoren und Thiophen oder eine entsprechende aromatische Verbindung, in welcher ein oder mehrere Ringkohlenstoffatome durch Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel ersetzt sind.

5. Anordnung nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der löslichkeitsvermittelnde Substituent einer der folgenden Reste ist: C₁- bis C₁₈-Alkyl, C₂- bis C₁₂-Alkenyl, C₃- bis C₇-Cycloalkyl, C₇- bis C₁₅-Aralkyl und C₆- bis C₁₀-Aryl.

6. Anordnung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste eine Alkoxy-, Carbonyl-, Alkoxy-carbonyl-, Cyano-, Halogen- oder Aminogruppe tragen, wobei die Alkoxygruppen 1 bis 18 C-Atome aufweisen.

7. Elektronischer Schaltkreis, enthaltend wenigstens eine Anordnung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6.

8. Chipkarte, enthaltend wenigstens eine Anordnung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6.

9. Transponder, enthaltend wenigstens eine Anordnung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

